

(10)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57077022 A**

(43) Date of publication of application: 14 . 06 . 82

(51) Int. Cl.

C01B 33/28

C08K 3/34

(21) Application number: **55148321**

(22) Date of filing: 27 . 10 . 80

(71) Applicant: **NIIPPON CHEM IND CO LTD:THE**

(72) Inventor:
**KASHIWASE HIROYUKI
TAKATSU SHOZO
MITA MUNEKO
SATO GENSHEI
MORISHITA TOSHIHIKO
KONOSE YUTAKA**

**(54) METAL-SUBSTITUTED A-TYPE ZEOLITE AND ITS
MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture inorg. powder usable as an additive for improving the physical properties of various kinds of org. substances, a filler or a catalyst by substituting divalent metallic ions for part of the Na of sodium A-type zeolite.

CONSTITUTION: An aqueous soln. of sodium silicate is mixed with an aqueous soln. of sodium aluminate in 0.5W3mol ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ without causing back

mixing, and the resulting amorphous aluminosilicic acid gel is aged to form sodium A-type zeolite crystals. The crystals are separated by filtration, washed in water, dispersed in water again, and brought into contact with an aqueous soln. of salt of Mg, Ca, Ba, Sr or other divalent metal having $>5\text{pH}$ to substitute metallic ions for part of the Na ions. Thus, metal-substituted A type zeolite powder contg. residual Na ions by 210% as Na_2O is manufactured. This powder has a uniform particle size distribution in which $28\mu\text{m}$ particle size occupies 80%.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-77022

⑬ Int. Cl.³
C 01 B 33/28
C 08 K 3/34

識別記号
C A B

庁内整理番号
6765-4G
6911-4J

⑭ 公開 昭和57年(1982)5月14日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑮ A型ゼオライト金属置換体およびその製造法

⑯ 特 願 昭55-149321

⑰ 出 願 昭55(1980)10月27日

⑱ 発 明 者 柏瀬弘之
船橋市習志野台2-44-15

⑲ 発 明 者 高津章造
鎌ヶ谷市中沢1489-420

⑲ 発 明 者 三田宗雄
千葉市真砂3-16-1-213

⑳ 発 明 者 佐藤源一

東京都江戸川区小松川1-10

㉑ 発 明 者 森下敏彦

東京都江戸川区小松川1-10

㉒ 発 明 者 木ノ瀬豊

東京都江戸川区小松川1-10

㉓ 出 願 人 日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 曾我道照 外1名

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1 発明の名称

A型ゼオライト金属置換体およびその製造法
2 特許請求の範囲

(1) ナトリウムA型ゼオライトをイオン交換により他の金属イオンで置換して得るナトリウムイオンがNa₂Oとして10重量%以下であるA型ゼオライト金属置換体であつて、その置換体の粒度特性が電子顕微鏡観察では実質的に0.1ないし10μmの範囲にあり、かつ流速式粒度測定法では粒度6μm以下の粒度成分が80%以上であるような均一な粒度分布を有することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体。

(2) A型ゼオライト金属置換体の粒子が球状ないし丸味のある立方体からなる特許請求の範囲第1項記載のA型ゼオライト金属置換体。

(3) 其の金属イオンが2価金属イオンからなる特許請求の範囲第1項または第2項記載のA型ゼオライト金属置換体。

(4) 2価金属イオンがMg⁺⁺、Ca⁺⁺、Ba⁺⁺、Sr⁺⁺、Mn⁺⁺、Co⁺⁺、Ni⁺⁺、Cu⁺⁺、Fe⁺⁺、Zn⁺⁺、Og⁺⁺、Sn⁺⁺又はPb⁺⁺から選ばれた少なくとも1種の金属イオンである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のA型ゼオライト金属置換体。

(5) 柱状ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液とをモル比8:10₂/Al₂O₃から選ばれた1の範囲においてバックミッシングのない状態で反応させてゲルを生成させた後、該ゲルを形成し、結晶化して得られる結晶を水洗し、次いで該結晶粒子を金属塩水溶液に浸漬させてイオン交換することを特徴とするA型ゼオライト金属置換体の製造法。

(6) イオン交換はpH5以上の水溶液で行う特許請求の範囲第3項記載のA型ゼオライト金属置換体の製造法。

(7) バックミッシングのない状態で反応させた特許請求の範囲第5項記載のA型ゼオライト金属置換体の製造法。

造法。

1 発明の詳細な説明

本発明はA型セオライト金属置換体およびその製造法に関する。その目的とするところは、各種のゴムや合成樹脂の物性改善に有用な添加剤、充填剤あるいは顔料等として使用できる独特の無機微粉体を提供すると共に併せてその工業的に有利な製造法を提供するにある。

近時、ナトリウムA型セオライトはそのカルシウムイオン交換能の特性に着目して各種の洗剤用ビルダーとして利用することが注目されている。

しかしながら、上記セオライトのナトリウムイオンと他の金属イオンとを予めイオン交換したA型セオライト金属置換体（以下単に「置換セオライト」という）についてはわずかに特殊な顔料あるいは塩化ビニル樹脂等の安定剤として知られまたは可能性として提案されているにすぎない。例えば11J.O.O.以上の濃度で水溶性化したA型セオライトを用いる場合（米国

特許第3,243,946号明細書）、また特に5.0%以下の濃度で大きな差異が生じる欠陥も認められた。更に一方、他の安定剤との併用による相性をみると著しい変化を生じる等の問題があり、このような弊害は塩化ビニル樹脂にかきらず、例えばポリオレフィン樹脂、エチレン-1,3-ブテン共重合体あるいはゴム等への添加剤として配合した場合にも同様の傾向を示した。上述の弊害に鑑み本発明者らは更に鋭意研究を重ねたところ、A型セオライトの性能が置換金属と残存ナトリウムの量的関係があり、かつ、その残存特性によつて左右されることを知見し、これに基づいて各種の樹脂添加剤等の分野に好適なA型セオライトの改良に成功し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はナトリウムA型セオライトをイオン交換により他の金属イオンで置換して残存ナトリウムイオンが Na_2O として10重量%以下であるA型セオライト金属置換体であつて、その置換体の組成特性が電子顕微鏡的観

特開昭57-77022(2)

測（特許第3,243,946号明細書）、21含水率18〜23%の不活性セオライトを他の安定剤として併用する場合（米国特許第4,000,100号明細書）、3.5ナトリウム塩のイオン交換容量が 2.1 meq/g 以上のセオライト結晶のアルミノ硅酸塩を用いる場合（特開昭54-34,356号）等がある。

これらはいずれも主として結晶構造に Na^+ を有するナトリウムA型セオライトを用いた例であり、また一部にはこれと等価的にカルシウムセオライトの置き置換セオライトも示唆しているが、具体的には全く開示されていない。

本発明者らは、これらの提案に基づきナトリウムA型セオライトの含ハロゲン樹脂、特に塩化ビニル樹脂に対する熱安定化能に關し数多くの実験を試みたが、前記の提案にも拘らず該性能はナトリウム特有の赤味を呈する着色が加熱初めから生じて実質的に実用性を期待できるものは認められなかつた。

また、たとえばカルシウム置換と称する同じ種類の置換セオライトであつてもその樹脂への

影響は一次粒子が実質的に 0.1 ないし $1.0\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ光透過式粒度測定法では $4\mu\text{m}$ 以下の粒度分布が80%以上であるような均一な粒度分布を有することを特徴とするA型セオライト金属置換体に関し、更にその効果的な製造法に係るものである。

一般に、“セオライト”なる意味は独特な3次元の骨格構造をもつアルミノ硅酸塩の総称であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比や結晶構造の違いによつて種々のセオライトが知られているが、本発明におけるナトリウムA型セオライトは置換セオライトの族体であつて、一般式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.3 \sim 2.5) \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ n は $0 \sim 4.5$ ）に近い化学組成のカナオン交換能を有する結晶性アルミノ硅酸塩である。

このA型セオライトは特結晶系に属する結晶構造を有し、X線回折により示される回折線のスペクトル特性から容易に識別される。

本発明にかかる置換セオライトは前記の置き置換セオライトのナトリウムイオン

が他の金属イオンとイオン交換により置換されたA型セオライトであり、その基本的結晶の骨格構造は単体のセオライトと同様である。

本発明の置換セオライトの特徴の一つはセオライト中の残留ナトリウムが Na_2O として10重量%以下であることであり、特に好ましくは5重量%以下である。この理由は、セオライト構造体におけるナトリウムイオンと他の金属イオンとの量的バランスによつてA型セオライトの特性が左右され、セオライト中に Na_2O として10重量%以下にあつてはナトリウムが一部残留していても、置換セオライトの特性が優先し、一方逆に Na_2O が10重量%を超えると置換セオライトの影響は殆んど見られずナトリウムA型セオライトの特性が著しく優先する傾向を示すからである。従つて、A型セオライト中の残留ナトリウムが Na_2O として約10重量%以下の置換セオライトにあつては、相当する金属の置換セオライトの特性をもつようになり、特に Na_2O が約5重量%以下にあつては、例えの置

換金属イオンの場合にも実質的にそれぞれの置換セオライト本来の特性のみを示すようになるので、所望する用途に応じて各置換セオライトの効果を再現性よく発揮させることができる。例えば塩化ビニル樹脂の添加剤として用いた場合ナトリウムは塩基性が強く塩化水素捕獲剤という観点からは非常に優れている筈であるが、実際にナトリウム塩を塩化ビニル樹脂に配合すると加熱加工初期に樹脂が赤色に着色し、その耐熱性も著しく低下する。この点、セオライト結晶構造中のナトリウムも他のナトリウム塩と同様に例外でなくナトリウムセオライトを含む塩化ビニル樹脂を屋外に曝露すると劣化が激しく赤色に着色して耐熱性に著しい悪影響を及ぼす。しかして、残留ナトリウムが約10重量%以下の特定の置換セオライトの場合には、前記のような現象は見られず、特に5重量%以下の場合には常に著しい樹脂安定化能をもつに至る。この事実は何の樹脂についても同様で、それぞれの置換セオライトの特性に外ならないと考え

られる。なお本発明における残留ナトリウムイオン量は光子線光光度計による測定で分析されるものを指すものとする。

かかる置換セオライトにおいて、置換すべき金属としてはナトリウムA型セオライトのナトリウムイオンとイオン交換能のある他の金属イオンであれば特に限定される必要はない。しかし、工業的または用途的な観点から自ずと限定される。例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛またはカドミウムの如き周期表第II族元素、または鉛等の周期表第IV族元素、他の元素として例えば、ニッケル、コバルト、銅、タタン、バナジウム、モリブデン、マンガン、ゲルマニウム、パラジウム、白金、または銀等があげられるが、多くの場合はII族元素の金属イオンが適当であり、またそれらは1種または2種以上であつてもよいとはしない。

次に本発明の他の特徴の一つとして前記の如き置換セオライトは、次のような数値特性を持

つことが重要である。すなわち、電子顕微鏡的観察では一次粒子が実質的に0.1ないし1.0 μm の範囲にあり、かつ光透過式粒度測定に於て粒径6 μm 以下の範囲成分が80%以上であるような均一な粒度分布を示す置換セオライトである。

この理由は、一次粒子が0.1 μm 以下の場合には、単体セオライトの調製が非能率的で実用性に欠け、一方、1.0 μm 以上の場合には、置換セオライトの機能性が制限される傾向、例えばゴムや樹脂への分散性および相溶性が著しく悪く、また、比表面積が小さくなつて活性能が減少する等のことから置換セオライトの特性を実質的に活用できなくなるからである。また同様の理由から、特に光透過式粒度測定法による粒度分布が前記のようなシャープなものが最も効果的に置換セオライトの機能を発揮できる。なお、置換セオライトはその種類によつて、性質上、量比的に相当する金属の含水酸化塩かセオライトも子表面に沈着したり、または一部遊離した品

粒子となつて含有する場合がある。これはイオン交換の際に金属イオンが一度水分解によつてイオン交換反応と結合して金属水酸化物が生成する場合があるからであるが、実用上ほとんど支障をきたすことなく、本質的に置換セオライトの機能を低下させない限り許される。また、本発明においては結晶水を有する置換セオライトは勿論、それを脱水した無水の置換セオライトまで含むものである。このような置換セオライトの粒子の性質は多くの場合原料のナトリウムA型セオライトの粒子特性によつて本質的に決定される傾向にある。A型セオライトは結晶学的には等軸晶系に属する結晶であるため、通常のは角や破綻の顕著な角砂結晶の立方体状の粒子であるが、本発明においては、そのようなものも含むけれども球状の結晶粒子ないし立方体の角や破綻に相当する部分が消失して平滑な曲面となつて丸味のある立方体状をしたものか分岐をおよび粒子の均一性の点から特に好ましいものとして推奨できる。かかる形

状は少量電子顕微鏡の観察によつて容易に識別される。

代表的なものを選んでみると、第1図は従来する実施例1においてモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.5の条件下で得られた原料ナトリウムA型セオライトの走査型電子顕微鏡写真(×5000倍)、同じく第2図はこのセオライトを塩化カルシウム溶液でイオン交換したカルシウム置換A型セオライト(実施例No1-2)の写真である。図から明らかなように、いずれも粒面が滑つた丸味のある粒の立方体A型セオライトであり、置換セオライトは原料セオライトの基本骨格を、本質的に引き継いでいることがわかる。これは他の置換体も全く同様でいずれも特徴的な形状となつている。

本発明にかかる置換セオライトは、例えば塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリアセター樹脂等の熱可塑性樹脂の物性改善のための添加剤、コンタクト剤あるいは特殊塗料で塗布されたものは粘

または無機材料として有用なものである。例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオンまたは亜鉛イオン等でイオン交換された置換セオライトは樹脂やゴムの添加剤として有効であり、コバルトイオンで交換された置換セオライトは圧電センサーとしてあるいは銅イオンで交換された置換セオライトは殺菌剤や触媒に好適である。

本発明にかかる置換セオライトの工業的かつ実証的に有利な製法は次の方法による。すなわち、珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液とをモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.5ないし3の範囲においてバックミキシングのない状態で反応させてゲルを得た後、該ゲルを熟成して得られる結晶を水洗し、次いで該結晶粒子を金属塩水溶液に浸漬させてイオン交換することを特徴とする。

本発明にかかる製造方法で使用する原料は珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液であり、その濃度は次のとおりが適当である。

珪酸ソーダ水溶液： Na_2O 5～20%

SiO_2 5～20%

アルミン酸ソーダ水溶液： Na_2O 5～15%

Al_2O_3 5～10%

本発明の製造方法で最も重要な部分はアルミン酸ソーダ水溶液と珪酸ソーダ水溶液とを混合して非晶質アルミノ珪酸ゲルを得る反応におけるゲルの調製およびゲルの熟成にある。

まずゲルの調製において、アルミン酸ソーダ水溶液と珪酸ソーダ水溶液をバックミキシングのない状態で連続的に完全混合させることにより均一なゲルを調製する点に特徴を有する。この目的のため本発明では管状静置混合装置、遠心ポンプ等を使用し、これにアルミン酸ソーダ水溶液と珪酸ソーダ水溶液を同時に注入して均一ゲルを連続的に調製する。

バックミキシングのない状態での反応というのは、A液とB液を混合して反応を行なわせる場合、反応液において常にA液とB液との正確的な混合・混合によつて反応が行なわれる状態

を惹起する。

一般に、このような状態は強力な撹拌効果を行なう小径槽の反応系に両反応液を速やかに導入するとともに反応生成物を速やかに系外に排出することによつて（すなわち、極端に短い滞留時間内の両反応液の完全混合によつて）達成されるものであるが、本発明の場合には反応系すなわち混合装置内での下記で定義する平均滞留時間が約10秒以下であることが望ましく、その間に完全混合が行なわれることが必要である。

このような状態での反応は、既に著量の反応生成物が滞留している反応系内にA液およびB液を導入して行なう反応、あるいはA液またはB液中にB液またはA液を徐々に添加混合して行なう反応（例れもバックミキシングを伴う反応）とは本質的に異なるものである。

後者の反応（バックミキシングを伴う反応）では、例れもA液およびB液はそれぞれ一旦反応生成物と混り合つて濃度や生成物の粒子状

態などに何らかの影響を及ぼし合つたのちに互に接触して反応することになるからである。

なお、特開昭50-70289号には珪酸ソーダ溶液とアルミン酸ソーダ溶液との同時添加によるゲルの調製方法が記載されているが、この方法は回分式で長時間せん断力を与えて混合するのでバックミキシングを伴うものであり、本発明の製造方法とは本質的に異なるものである。

本発明の方法においては、バックミキシングのない状態で連続的に反応を行なうために反応器として強力な撹拌効果を発揮する小径槽混合装置を使用するが、かかる混合装置としては、例えば管状静的混合装置、遠心ポンプ等を利用するが、特に前者が好ましい。

これらの反応器に珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液を同時に注入し反応器中を通過させることによつて反応が行なわれるが、そのときの反応系での平均滞留時間 θ （秒）は次の関係式に基いて算出することができる。

$$\theta = \frac{V}{a + b}$$

ただし、 V は反応器の容積(l)、 a および b はそれぞれ珪酸ソーダ水溶液およびアルミン酸ソーダ水溶液の注入速度(l/秒)を表わす。

本発明の方法において、反応器に注入するアルミン酸ソーダ水溶液と珪酸ソーダ水溶液との量的比率は反応系のモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)が0.3ないし1好ましくは0.5ないし2.5の範囲とする。この範囲以外では次の熟成処理の如何にかかわらず前記したような粒子特性を有するセオライトが得られないが、操作上の問題も生じて好ましくない。熟成条件にもよるが、前記範囲において立方体の角のとれた丸味のある結晶粒子が得られ、特にモル比が低いと球状に近い均一な結晶粒子となる。

ゲルを調製するときの反応温度、つまり珪酸ソーダ水溶液とアルミン酸ソーダ水溶液の温度については特に限定する必要はなく、A型セオライトの所望の性状に応じて適宜選定すれば良い。一般に、反応温度が高い程生成するゲルの性状が良く、その後の熟成による結晶化もより

短時間で終了し、得られるセオライトの数はも大となる傾向がある。かくして、得られるゲルは、そのまま直ちに結晶化させるために熟成を行う。この結晶化のための熟成は通常の方法と略に異なることなく、適宜所望の条件を選定すればよい。一般には、50℃～150℃において1～10時間程度を伴することによつて行われる。

この場合温度が低いと結晶化時間は長くなり、また粒子も小さくなる傾向となる。

熟成操作には、一般的には攪拌混合によつて行われるが、他に超音ナイザーの如き剪断力を与えて混合熟成することも好ましい。

また、この熟成において遊離アルカリ濃度すなわち NaOH 濃度によつても粒子特性に影響があり、ゲル化反応によつて生成する遊離アルカリ濃度以上の場合には丸味を帯びた粒子が、一方逆にその濃度より低い場合には角形粒状の立方体粒子となる傾向にある。

本発明の形態として以上の如き工程によつていづれの形状であれ製造分が極めて狭い範囲

的に均一な粒子特性を有するナトリウムA型ゼオライトが生成する。

次に結晶化したゼオライトスラリーは伊通により母液を分離し、遊離アルカリが實質的に除去されるまで水洗して伊通ケーキを得、このゼオライトと置換すべき金属塩水溶液と接触させてイオン交換処理を行うのであるが、この方法には幾つかの難点が可能である。

例えば、洗浄ケーキを水に再分散させて所定のスラリー濃度にし金属塩水溶液を該スラリーに添加混合する方法、カラム型式にしてゼオライト層へ金属塩水溶液を連続または非連続に流過させる方法がある。本発明ではいずれの接触方法であっても特に支えないが、イオン交換の結果として残留ナトリウムイオンが Na_2O としてゼオライト中に約10重量%以下となるようにすることが重要である。

なお、この操作中またはその前後において、オモニナイザーの如き剪断力を用いたり、逆式粉砕または分級を兼ねた手段を適宜採ることが

も16分以上、好ましくは30分〜6時間、pH5以上に於いて接触させることによつて所望の金属イオンとイオン交換される。この場合バッチ処理において4回に限り、必要により2回以上の操作を繰り返して残留ナトリウムイオンが Na_2O として10重量%以下となるまで行うことが必要となる。

このように置換ゼオライトは母液ゼオライトとイオン交換すべき金属の可溶性塩水溶液と充分に接触させることによつて得られるが、可溶性金属塩としては各金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、硫酸塩または有機酸塩等があげられる。かくて、イオン交換処理した後は母液を分離して次に洗浄した後、乾燥および粉砕し、要すれば分級して有用な置換ゼオライトを得ることができる。なお、乾燥に当り更に加熱処理を行うことによつて結晶水をも脱水した活性化した置換ゼオライトを得ることができ、更に必要に応じて界面活性剤や有機酸塩処理剤で所望により粒子形状の加工を行うと一層置換ゼオライトの機

能性調整のうえて好ましいことである。この工程において、イオン交換の条件は、交換量、金属塩の種類等によつて一様でないが、共にして重要なることは反応系のpHは約5以上の酸性ないしアルカリ性にすべきであり、その他温度、時間またはスラリー濃度等は所望の条件に設定できる。この理由は約pH5以下の場合にはA型ゼオライトの結晶構造が破壊され易くなるからであり、一方pHの上昇はイオン交換すべき金属塩水溶液によつて異なり、例えば水酸化物を生成し易いようなpH域での接触は効率低下となるので適する金属塩の性質等によつて設定すべきであり、その他の条件はイオン交換の程度の問題であつて、置換ゼオライトの本質的な性能には直接的な影響はないので適宜好ましい条件を設定すればよい。例えば、本発明においては、スラリー濃度は多くとも30重量%、好ましくは5〜20重量%のゼオライトスラリーと金属塩水溶液とを常圧または真空で10℃以上の加熱状態で金属塩水溶液とを少なくとも

2倍を向上させることがある。

本発明にかかる製造法により粒子特性の優れた有用な置換ゼオライトが工業的に製造でき、その用途面における機能の信頼性および再現性は著しいものがある。

以下、実施例について本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

珪酸ソーダ水溶液(Na_2O 8.1%, SiO_2 4.6%)とアルミン酸ソーダ水溶液(Na_2O 9.3%, Al_2O_3 5.6%)を、ポンプを経由して反応系のモル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)がそれぞれ0.8、1.8、2.0となるような量的割合でスタティックミキサー(日本陶器(株)製の一種の管状形の混合装置)に同時に連続的に注入してアルミノ珪酸塩のゲルをバックミキシングのない断続的完全混合により生成させた。但し、反応時のスタティックミキサー中の内容物の平均停留時間はいずれも1.2秒以下であり、各原料水溶液の温度は80℃であつた。スタティックミキサーから連続的

に抽出する反応生成物は一定量ずつ定期的に採取した。このようにして各モル比での反応により得られたゲル状の反応生成物を連続的に攪拌の状態で80℃で2時間加熱すると微粒子とアルカリ溶液からなる流動性に富むスラリーが得られた。このスラリーを濾過、洗浄によつて母液から分離した洗浄ケーキを得た。この一部をそれぞれ採取してX線回折したところナトリウムA型ゼオライトであることが確認された。次いで各ケーキを水に分散させてスラリー濃度100g/lのナトリウムA型ゼオライトスラリーを調製した。

次いで濃度100g/lの塩化カルシウム水溶液33部を各スラリー100部の中へ添加混合した。このときのpHは9.2程度は40℃と常に一定にして約30分間イオン交換処理を行った。次いでそれぞれ同様に水洗し濃度120℃で乾燥後粉砕して粉末状のカルシウムA型ゼオライトを得た。得られた微細ゼオライトの特性を調べるため、粉末X線回折走査電子顕微鏡観察

光透過法粒度分布測定、化学分析および粒子数九九度計によつて測定または観察したところ、次の結果が得られた。

表1表

実験例 No	1-1	1-2	1-3
反応モル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.8	1.8	2.0
粒子形状	多量の球形、 A型ゼオライト	角のとれた 立方形	同左
X線回折	同左	同左	同左
10μm以上	0	0	0
1) 5~10μm	0.2	1.0	0.3
6~8μm	0.4	2.3	1.8
4~6μm	0.6	3.4	4.2
3~4μm	3.1	30.2	36.4
1~3μm	9.3	33.3	32.3
2) 0.1~1μm	84.2	3.3	2.3
0.1μm以下	2.0	0.1	0
2) 平均粒径(μm)	0.3	2.3	2.8
100含有率(%)	11.3	10.8	10.6
微細Na ₂ O(%)	3.63	3.83	3.90

注1)、2)へキサメタリン酸ソーダ0.1%水溶液

300℃にゼオライト試料約0.5gを添加し、十分にセキして均一な懸濁液としたものについて光透過式粒度分布測定器(セイシン企業(株)社製)を使用して25℃で沈降曲線を作成し各粒径の分布を算出する。またその粒度分布の異質性から平均粒径を求める。

実験例 2

* 実験1に於いて反応モル比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)が1.8で得られた洗浄後のナトリウムA型ゼオライトとし、これを水に分散しスラリー濃度100g/lに調製した(このスラリーを"MR1.8スラリー"と称す)。

(2-1)"MR1.8スラリー"100部に対し ZnCl_2 濃度100g/lの水溶液40部を添加混合したのち、常温(27℃)で30分攪拌してイオン交換した。この時のpHは6.2であつた。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを120℃で乾燥後粉砕して亜鉛A型ゼオライトを得た。

(2-2)"MR1.8スラリー"100部に対し MgCl_2 100g/lの水溶液30部を添加混合したのち、40℃で30分攪拌してイオン交換した。この時のpHは8.6であつた。次いでこれを水洗したのち分離したケーキを120℃で乾燥後粉砕して、マグネシウムA型ゼオライトを得た。

(2-3) "MR 1.8 スラリー" 100 部に対し $PbHNO_3$
 100g/l の水溶液 100 部を添加混合したの
 ち、60℃で30分攪拌してイオン交換した。
 この時の pH は 7.2 であった。次いでこれを水
 洗したのち、分離したケーキを 120℃で乾燥
 後粉砕して、鉛-A 型ゼオライトを得た。

(2-4) "MR 1.8 スラリー" 100 部に対し $CoCl_2$
 100g/l の水溶液 40 部を添加、混合した
 のち、60℃で30分攪拌してイオン交換し
 た。この時の pH は 7.3 であった。次いでこれ
 を水洗したのち分離したケーキを 120℃で乾
 燥後粉砕して、コバルト-A 型ゼオライトと
 した。

(2-5) "MR 1.8 スラリー" 100 部に対し $CuSO_4$
 100g/l の水溶液 45 部を添加、混合した
 のち、60℃で30分攪拌してイオン交換し
 た。この時の pH は 6.8 であった。次いでこれ
 を水洗したのち分離したケーキを乾燥後粉砕
 して、銅-A 型ゼオライトとした。
 以上の 3 種の交換ゼオライトの特性を調べる

ため、粉末 X 線回折、走査型 子顕微鏡観察、
 光透過率程度分布測定、化学分析、により測定
 又は観察した結果次の表 (第 2 表) の如くなつ
 た。

第 2 表

実施例	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
粒子形状	丸味のある立方形	同 左	同 左	同 左	同 左
X 線回折	A 型ゼオライト	同 左	同 左	同 左	同 左
粒 度 分 布 (%)	10 μm 以上	0	0	0	0
	8 ~ 10 μm	0.3	0.3	1.0	0.2
	6 ~ 8 μm	2.5	2.2	2.5	2.1
	4 ~ 6 μm	6.8	5.4	7.4	5.8
	2 ~ 4 μm	52.1	48.0	51.3	52.2
	1 ~ 2 μm	33.3	38.2	32.9	34.3
	0.1 ~ 1 μm	4.3	5.3	4.8	5.1
	0.1 μm 以下	0.1	0.2	0.1	0.1
平均粒径 (μ)	2.3	2.3	2.4	2.3	2.3
SiO ₂ 含有率 (重量%)	ZnO 18.2	MnO 7.02	PbO 29.2	CoO 12.4	CuO 12.4
残量 Na ₂ O (重量%)	2.87	6.65	5.37	7.31	6.92

実施例 3

実施例 1 において反応モル比 0.8 で得られた顆粒のゲル 100 部に水 50 部添加して温度 95℃において 6 時間混合攪拌して熟成すると流動性のあるスラリーが得られた。次いで母液を分離し水洗して濾過ケーキを得た。この一部をとり粉末 X 線回折法にて調べたところナトリウム A 型ゼオライトであることが確認された。この濾過ケーキをホモジナイザー（国産精工（株）社製）を通して水に再分散させて 100g/l のスラリーを調製した後、 CaCl_2 水溶液 100g/l を用いて実施例 1 と同様の条件にてイオン交換させてカルシウム置換ゼオライトを得た。その特性は次の通り。

実施例名		3-1	3-2 ¹⁾
粒子形状		均一に帯つた角砂礫状立方体	同 左
X 線回折		A 型ゼオライトのみ	同 左
粒度分布 (%)	10 μm 以上	0	0
	6 ~ 10 μm	12.4	11.5
	4 ~ 6 μm	53.5	50.8
	2 ~ 4 μm	28.5	29.3
	1 ~ 2 μm	5.0	7.5
	0.1 ~ 1 μm	0.6	0.9
0.1 μm 以下		0.0	0.0
平均粒径 (μm)		5.3	5.3
CaO 含有率 (%)		11.2	13.7
残留 Na_2O (%)		3.6	1.28

註 1) 実施例 2-2 は実施例 2-1 のイオン交換を同じ条件で 2 回繰り返した場合のものである。

参考例

実施例で得られた置換ゼオライトのハロゲン含有樹脂用安定剤としての性能を調べるために、

塩化ビニル樹脂（ゼオン 103BP）100重量部に対して第 2 表に示す配合割合（重量部、以下同じ）で各ゼオライト試料と他の安定剤及び清剤をそれぞれ添加した塩化ビニル樹脂組成物の耐熱性を下記の方法で測定、評価してその結果を第 4 表に併せて示した。

(1) 静熱安定性

各配合割合の塩化ビニル樹脂組成物を 160℃ のテストロールで 5 分間混練したのち厚さ 0.5 mm のシート状に取り出した。得られたシートを 100 mm の長さに取り出して試験片とした。試験片を 200℃ に保たれたギアオープン中に入れ、熱着色の経時変化を観察し下記 6 段階の数値で塩化ビニル樹脂組成物の劣化を評価した。

0.0	無着色	無劣化
1.0	やや黄色	劣化
2.0	淡黄色	大
3.0	黄色	
4.0	褐色	
5.0	黒色	

尚、ギア・オープン中 20 分までの着色を特に耐初期着色性として別に評価した。着色の無いものを耐初期着色性良好とした。

(2) 動的熱安定性（ロング・ラン性）

各配合割合の塩化ビニル樹脂組成物を 190℃ のテストロールで連続して 60 分間混練しその間 10 分毎にシート状に取り出して着色の度合を上記 6 段階で評価した。

(3) 耐熱熱変色性

塩化ビニル樹脂組成物を 160℃ のテストロールで 5 分間混練し、厚さ 0.5 mm のシートとしてこれを二枚重ねて 170℃、30 kg/cm² で 5 分間熱プレスして試験片（厚さ 1 mm）とした。

この試験片を 100℃ に保たれたギア・オープン中に 48 時間放置したのち熱変色の度合を観察した。熱変色の少ないものを耐熱熱変色性良好とした。

(4) 耐侯性

(1) 屋外曝露試験

上記試験片（1 mm 厚）を 6 ヶ月間屋外に曝

導して試験片の変色の度合から、塩化ビニル樹脂組成物の耐候性を評価した。変色の度合の少ないものを耐候性良好とした。

(II) 殺菌灯試験（紫外線照射）

上記試験片に殺菌灯によつて紫外線を24時間照射したのち、試験片の変色の度合から耐光性を評価した。変色の少ないものを耐光性良好とした。

(3) 耐ブルーミング性

上記試験片を70°Cの温水に24時間浸漬したのち風乾し、試験片の表面への白色吐出状態を観察して耐ブルーミング性を評価した。白化の程度が少ないものを耐ブルーミング性良好と判定した。

(4) 耐プレートアウト性

各塩化ビニル樹脂組成物に更にウオツチングレット1.0部を添加したものを140°Cのテストロールで10分間混練し、シート状に取り出し、次にロール表面を播除することなく別に用意した下記のクリーニング配合の塩化ビニル樹脂組成物を5分間同一条件で混練したのちシートとし、シートのロール表面の残存附着物による赤色着色の程度から耐プレートアウト性を評価した。赤色着色の少ないものを耐プレートアウト性良好と判定した。

クリーニング配合

塩化ビニル樹脂（ゼオン10JEP）	100部
DOP	40
炭酸カルシウム	10
酸化チタン	1
Cd-Ba系複合金属石ケン	1

尚、表4においてR-1のNa₂O 17.0%のものに実施例1でカルシウムイオン交換をしないかつたもの（母体のナトリウムA型ゼライト）、R-2のNa₂O 12.3%のものはイオン交換当量の40%の塩化カルシウムを用いて実施例1と同じイオン交換条件（温度、時間、スラリー濃度、材料、洗淨、乾燥）で処理したもので比較用のサンプルとした。

表4表から判る様に、本発明による特定なゼ

オライトは熱安定性耐候性、加工性共に有効であり、塩化ビニル添加物として優秀であることが判る。

第 4 页

配合		例				比較 参考例					
特性	原料名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ゼオライト 配 料	R-1 (Na ₂ O / 7.0 %)					/		/			
	R-2 (" / 2.3)						/		/		
	1-1 (" / 3.65)	/		/							
	1-3 (" / 3.90)		/		/						
合 (phr)	三塩基性硬脂鉛	2	2			2	2			2.5	
	ステアリン酸鉛	/	/			/	/			1.5	
	オクチルメルカプタイド			/	/			/	/		/
	ステアリン酸カルシウム	/	/			/	/			/	
熱 的 耐 熱 安 定 性	ステアリンアルコール			/	/			/	/		/
	200℃	原片	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ギアオープン	10分	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
	曝露時間	20	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	(分)	30	2.0	1.0	2.0	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0
		40	3.0	2.0	3.0	2.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.0
		60	4.0	3.0	4.0	3.0	5.0	4.0	5.0	4.0	4.0
	耐初期着色性		優	優	優	優	可	良	良	良	可

期	費	(続き)
1	100	
2	100	
3	100	
4	100	
5	100	
6	100	
7	100	
8	100	
9	100	
10	100	
11	100	
12	100	
13	100	
14	100	
15	100	
16	100	
17	100	
18	100	
19	100	
20	100	
21	100	
22	100	
23	100	
24	100	
25	100	
26	100	
27	100	
28	100	
29	100	
30	100	
31	100	
32	100	
33	100	
34	100	
35	100	
36	100	
37	100	
38	100	
39	100	
40	100	
41	100	
42	100	
43	100	
44	100	
45	100	
46	100	
47	100	
48	100	
49	100	
50	100	
51	100	
52	100	
53	100	
54	100	
55	100	
56	100	
57	100	
58	100	
59	100	
60	100	
61	100	
62	100	
63	100	
64	100	
65	100	
66	100	
67	100	
68	100	
69	100	
70	100	
71	100	
72	100	
73	100	
74	100	
75	100	
76	100	
77	100	
78	100	
79	100	
80	100	
81	100	
82	100	
83	100	
84	100	
85	100	
86	100	
87	100	
88	100	
89	100	
90	100	
91	100	
92	100	
93	100	
94	100	
95	100	
96	100	
97	100	
98	100	
99	100	
100	100	

[illegible]

参考例 2

安定化していない高密度ポリエチレン樹脂粉末（メルティンテックス0.9）100重量部に、
 対して、配合割合（重量部）で実施例
 例で示された、炭酸セオライト、酸化防止剤類及
 び増粘物質を添加したポリエチレン樹脂組成物
 の結晶性を下記の方法で測定、評価してその結
 果を前表と共に併せて示した。

1) 耐熱安定性

各配合割合のポリエチレン樹脂組成物をテス
 トロール表面温度160℃、底ロール表面温度120℃
 に調節したテストロールで3分間混練したのち
 りさの3時のシート状に切り出した。得られた
 シートを100×50mmの巾に切り取って試験片
 とした。試験片を200℃に保たれたキア・オー
 プン中に入れ、黄変色の経時変化を観察し下記
 3段階の数値でポリエチレン樹脂組成物の耐熱
 変色性を評価した。

1.0	灰色	黄変色性
2.0	黄灰色	
3.0	黄色	大

(2) 耐ブリーディング

上記試験片を殺菌灯で24時間照射し、表面
 への吐出度（ブリーディング）を肉眼で観察し
 て下記3段階の数値で評価した。

1.0	ブリーディングなし
2.0	わずかに認められる
3.0	ブリーディングあり

(3) 耐ブルーミング

上記試験片を70℃の温水に24時間浸漬し
 たのち風乾して表面への吐出度（ブルーミング）
 を肉眼で観察して下記3段階の数値で評価した。

1.0	ブルーミングなし
2.0	わずかに認められる
3.0	ブルーミングあり

(4) ロール粘着性

各配合のポリエチレン樹脂組成物をテストロ
 ールで混練する際のロールへの粘着程度を観察
 し下記3段階の数値で評価した。

1.0	粘着しない
2.0	わずかに粘着する
3.0	粘着する

表 3 例

配合・特性	試験片	比較参考例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ステアリン酸カルシウム		0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレノール (BHT)		0.2						0.1	0.1		
2,2-ビス(4-オキシフェニル)プロパン (ビスフェノールA)		0.2								0.1	
4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第三 ブチルフェノール)				0.2			0.1				
ペンタエリスリチール-テトラキス(3- 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ キシフェニル)プロピオネート					0.2	0.1				0.1	0.2
1-A型セオライト(実施例1-3)									0.1	0.1	0.2
2-A型セオライト(実施例1-1)									0.1		
FR-1(10g/100g)							0.1				
FR-2(10g/100g)								0.1			
試験片		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
200℃キアオープン中	15分	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0
着色の経時変化	30	2.0	3.0	1.5	1.0	2.0	1.5	1.0	1.0	2.0	1.0
	45	2.0	3.0	1.5	1.0	2.5	2.0	2.0	1.5	2.0	1.0
	60	2.5	3.0	2.0	1.0	2.5	2.0	2.0	2.5	3.0	1.0
	90	3.0	3.0	2.0	1.0	3.0	3.0	2.5	3.0	3.0	2.0
耐ブリーディング		2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐ブルーミング		1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ロール粘着性		2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0

但ビスフェノールを配合した場合は、灰色で黄色する。

図 4

スチレンブタジエンゴム (SBR) を原料ゴムとして、これに亜鉛亜鉛 A 型ゼオライト (実施例 2-1 のサンプル) とともに各種のゴム配合剤を第 6 表に記載のように配合し、下記に示す方法で試験して加硫可能なゴム組成物を得た。なお比較のため、前記ゼオライトを添加しない場合についても同様に処理し、ゴム組成物を得た。これらの組成物につきキュラストメーターによりその加硫性を測定したところ第 6 表の結果が得られた。

第 6 表

ゴム配合剤	1-1	1-2	1-3 (比較例)	
SBR (ニポール 1502)	100	100	100	100
カーボンブラック (SRP)	50	50	50	50
亜鉛	2	1	—	5
ステアリン酸	1	1	1	1
加硫促進剤 (MBTS)	1.5	1.5	1.5	1.5
(TMTD)	0.2	0.2	0.2	0.2
減圧	2	2	2	2
ナフテン系プロセス油	5	5	5	5
亜鉛置換 A 型ゼオライト	3	4	5	—
加 (1) RMT	48.0	38.0	26	68.0
硫 (2) T 0.9 (分)	2.9	1.4	1.4	4.6
性 (3) 加硫時間 (分)	24.5	10	11	4.2

- (1) RMT は加硫ゴムのモジュラスに対応する最大トルク値。
 (2) T 0.9 は最大トルク値の 90 % を得るに要する時間 (分)。
 (3) 加硫時間は最小トルク値よりも 1.5 単位上昇するまでの時間 T₀ (分) と T 0.9 との差、即ち T 0.9 - T₀ によつて求められ、その値が小さいほど加硫速度が速いことを示す。

次に、これらの未加硫の組成物を常法により 150℃ で加硫して得られたゴム組成物について、下記に示す方法で物理性能を測定した結果を第 7 表に示す。

第 6 表及び第 7 表の結果から亜鉛 A 型ゼオライトを SBR に添加することによつて加硫時間の短縮、伸び率等のゴム組成物の性質を改善することができる。

加硫時間 (分)	M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	M ₃₀₀ (kgf/cm ²)	伸び (%)	引張強度 (kgf/cm ²)	伸び率 (%)	引張率 (%)
20	16	70	490	131	39	39
40	18	87	430	128	39	39
60	19	96	390	130	37	37
10	14	78	610	133	32	32
20	15	94	480	141	39	39
30	16	105	470	126	39	39
40	17	78	830	132	30	30
60	12	99	720	142	32	32
10	12	105	710	151	32	32
20	22	104	440	143	37	37
40	29	139	320	152	41	41
60	30	—	390	139	42	42

注 (1), (2) M₁₀₀, M₃₀₀ はそれぞれ 100% 引張り応力、500% 引張り応力を示す。

なお、加減度試験は下記によつて行つた。

泥使用ロール：寸 法 20.300×45.700
(8×18インチ)

回転数 18 rpm

回転比 1/8

表面温度 50±5℃

加減条件 : 150℃×分

評価色

試験片 : JIS 3号ダンベル

試験機 : ショツパー式引張試験機
(容量 50kgf)

試験方法 : JIS K4301に準拠

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明におけるナトリウムA型ゼオライト；第2図はそのゼオライトのカルシウム置換A型ゼオライトの走査型電子顕微鏡写真(×5000)である。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代 理 人 曾 我 道 順

第 1 図



第 2 図

